

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1299 – 1304

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Microstructure and valence bonds of Si-B-C-N-Al powders synthesized by mechanical alloying

Dan Ye, Dechang Jia*, Zhihua Yang, Yu Zhou

Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, No.2 Yikuang Street, Nangang District., Harbin 150080, China

Abstract

Amorphous Si-B-C-N-Al powders have been prepared by mechanical alloying (MA) technique using crystalline silicon (c-Si), hexagonal boron nitride (h-BN), graphite (C) and aluminum (Al) powders as starting materials. Microstructural characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results showed that Si-B-C-N-Al powders synthesized by mechanical alloying were amorphous, no nanocrystalline structure had been detected, and every element in the Si-B-C-N-Al powders was uniformly distributed. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the Si-B-C-N-Al powders possessed hybridization structure of several bonds, such as Si-C, B-C-N, C-C, B-N and Al-N.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: mechanical alloying; amorphous powders; microstructure; valence bonds

机械合金化制备的 Si-B-C-N-Al 粉末微观结构和价键分析

叶丹, 贾德昌*, 杨治华, 周玉

哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 中国 哈尔滨南岗区一匡街2号 150080

摘要

在本文中, 我们采用立方硅粉(c-Si)、六方氮化硼(h-BN)、石墨(C)和金属铝粉(Al)为原料, 通过机械合金

* Corresponding author. Tel.: +86-451-86418792; fax: +86-451-86414291

E-mail address: dcjia@hit.edu.cn

化的方法制备出了非晶的 Si-B-C-N-Al 粉末。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和高分辨电镜(HRTEM)对粉末的微观结构进行了观察,结果显示:机械合金化后的 Si-B-C-N-Al 粉末基本实现了非晶化,没有发现纳米晶的存在,并且各种元素分布比较均匀。X 射线光电子能谱(XPS)分析显示:在 Si-B-C-N-Al 粉末中, Si-C、B-C-N、C-C、B-N 和 Al-N 等多种化学键杂化共存。

关键词: 机械合金化; 非晶粉末; 微观结构; 价键

1. 引言

Si-B-C-N 系陶瓷作为一种新型的高温结构材料,由于存在较多的共价键结构,赋予了材料较高的热稳定性、抗氧化性以及抗蠕变等性能^[1-4]。但是,利用有机先驱体制备的 Si-B-C-N 陶瓷,在 1500 °C 氧化超过 24 小时,原本非晶态的氧化层就会结晶,并伴有气泡的产生^[5]。气泡的产生可能是由于氧化时形成的 B₂O₃ 发生挥发导致的。类似的现象在 SiC 陶瓷(硼作烧结助剂)进行高温氧化时也可以观察到,并且在 1500 °C 氧化时,气泡的数量随着硼含量的增加而增加^[6]。为了改进氧化层的质量, Müller 等人将 Al 元素引入到 Si-B-C-N 体系中,制备出了 Si-B-C-N-Al 陶瓷体系^[7],希望通过形成 Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂ 玻璃态物质,以阻止硼的挥发和气泡的产生,从而达到改进 Si-B-C-N 系陶瓷的抗氧化性的目的。实验表明,Al 的加入的确对氧化行为产生了有利的影响,它可以有效阻止 Si-B-C-N 陶瓷高温氧化时氧化层中常常出现的气泡和开裂现象。

采用有机先驱体法制备的陶瓷材料具有组织均匀,性能高等优点。但该方法却有原材料来源少、价格高、合成时间长、合成条件苛刻、产量低、成型过程伴有分解等缺点。因此,找到一种工艺简单、成本低的方法制备 Si-B-C-N-Al 粉末及陶瓷材料是很有必要的。机械合金化(Mechanical alloying, 简称 MA)技术作为一种材料固态非平衡加工技术,由于其可用于制备亚稳非晶体、准晶体、过饱和固溶体以及纳米级晶体材料,而在近年来受到了广泛的关注。机械合金化是在高能球磨的条件下,利用粉末混合物的反复变形、断裂、焊合、原子间相互扩散或发生固态反应形成合金粉末^[8]。由于通过机械合金化后,材料的微观结构中保留了很多亚稳态的应变和晶格无序,所以与其他工艺相比,机械合金化能使材料产生更多的非晶结构^[9]。

在先前的工作中,我们以立方硅粉(c-Si)、六方氮化硼(h-BN)、石墨(C)和金属铝粉(Al)为原料,通过机械合金化的方法已制备出了非晶的 Si-B-C-N-Al 粉末,并对其微观结构做了初步的研究^[10]。本文中,我们将进一步采用电子能量损失谱以及能量过滤 TEM 像等分析手段对非晶的 Si-B-C-N-Al 粉末进行成分和元素分布情况的分析。

2. 实验

以立方硅粉(c-Si, 平均粒径 15 μm, 纯度 99.5%, 北京蒙泰有研技术开发中心)、六方氮化硼(h-BN, 平均粒径 0.6 μm, 纯度 98%, 北京双盛永科技发展有限公司)、石墨(C, 平均粒径 4 μm, 纯度 99.9%, 青岛华泰润滑密封科技有限责任公司)和金属铝粉(Al, 平均粒径 3 μm, 纯度 99.9%, 内蒙古河西航天科技发展有限公司)为原料,按 Si:BN:C:Al = 1:0.5:1.5:0.3 的比例在高能行星式球磨机(Fritsch Pulverisette 4, 德国)上进行球磨。球磨时间为 30 小时,球料比为 30:1,球磨罐和磨球均为氮化硅(Si₃N₄)材质。球磨之前的装粉和球磨结束后的取粉都是在充有氩气(纯度为 99.99 %)的手套箱中进行的。

样品的晶相分析采用 D/MAX 2200VPC 型 X 射线衍射仪(Cu Kα 射线)进行,扫描角度范围为 10°~90°,扫描速度为 4 °/min。在 Tecnai F30 型透射电镜(TEM)上观察了粉末粒子的形貌,还进行了高分辨电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAD)、电子能量损失谱(EELS)以及能量过滤 TEM 像(EFTEM)的观察。利用 PHI ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究了粉末所含的价键类型,测试时采用 Al Kα 为射线。

3. 结果与讨论

图 1 给出了未经球磨的原料混合物和球磨 30 小时后的 Si-B-C-N-Al 粉末的 XRD 图谱。从(b)图可以看出：球磨 30 小时后，c-Si、h-BN、C 和 Al 的衍射峰都完全消失了，XRD 图谱中呈现出的是代表非晶相的馒头峰，这说明经 30 小时球磨后的 Si-B-C-N-Al 粉末实现了非晶化。

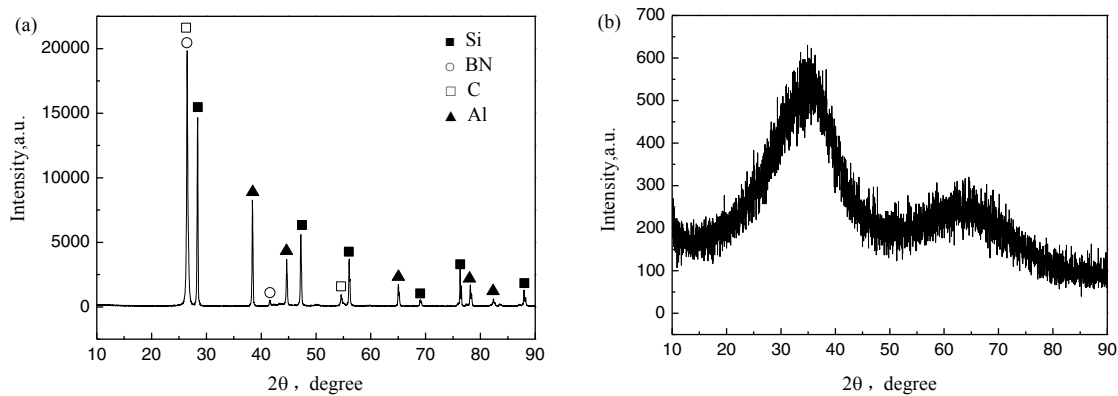


图 1 未经球磨的原料混合物和球磨 30 小时后的 Si-B-C-N-Al 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) the mixture of raw materials and (b) Si-B-C-N-Al powders milled for 30h.

图 2 是 Si-B-C-N-Al 粉末粒子的 TEM 和 HRTEM 像。从图 2 (a)中可以看出，Si-B-C-N-Al 粉末粒子的尺寸约为 100-200nm，同时也观察到了一些尺寸较大的颗粒，这些大颗粒是由尺寸较小的粉末粒子发生团聚形成的。我们对小颗粒和大颗粒的边缘区域做了选区电子衍射(SAD，见图 2(a)的插图)，发现是一个漫散的中心斑点，由此可以说明这些区域是非晶态的。图 2(b)是 Si-B-C-N-Al 粉末粒子的 HRTEM 像，对粉末粒子进行的大量高分辨电镜观察显示：粉末颗粒已完全实现了非晶化，没有发现任何纳米晶的存在，这也证实了前边 XRD 和 TEM 的结果。

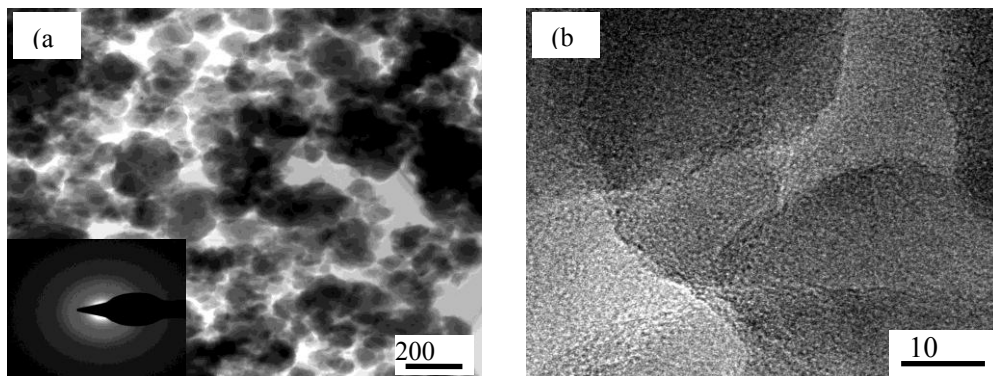


图 2 Si-B-C-N-Al 粉末粒子的 TEM 和 HRTEM 像

Fig. 2 (a) TEM and (b) HRTEM images of Si-B-C-N-Al powder particles. The inset in (a) is the corresponding SAD pattern.

采用 EELS 谱对 Si-B-C-N-Al 粉末进行了成分分析，其结果见图 3 所示。EELS 谱中出现了

Si 的 L1 壳层边峰和 B、C、N 的 K 壳层边峰，这些特征峰的出现说明粉末中含有 Si、B、C 和 N 元素。在 EELS 谱中未发现 Al 的特征峰，主要是由于 Al 的 L2, 3 壳层边峰位于 70 eV 附近，而此处图谱的背底较强，再加上 Al-L2, 3 峰的信号较弱，所以没有出现明显的 Al-L2, 3 的特征峰。此外，由于 EELS 谱的强度是随着能量损失的增大成指数减小的，所以处在 1560 eV 附近的 Al 的另一个特征峰 Al-K 没有出现在同一图谱中^[11]。

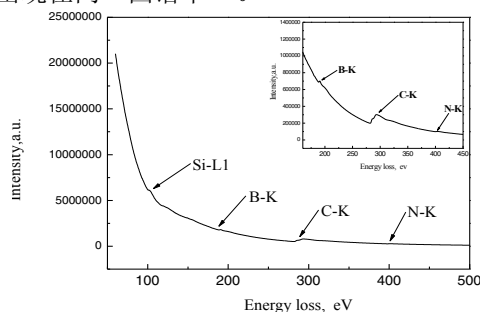


图 3 Si-B-C-N-Al 粉末的 EELS 谱

Fig. 3 EELS spectrum of Si-B-C-N-Al powders. The inset is partial enlargement of the spectrum.

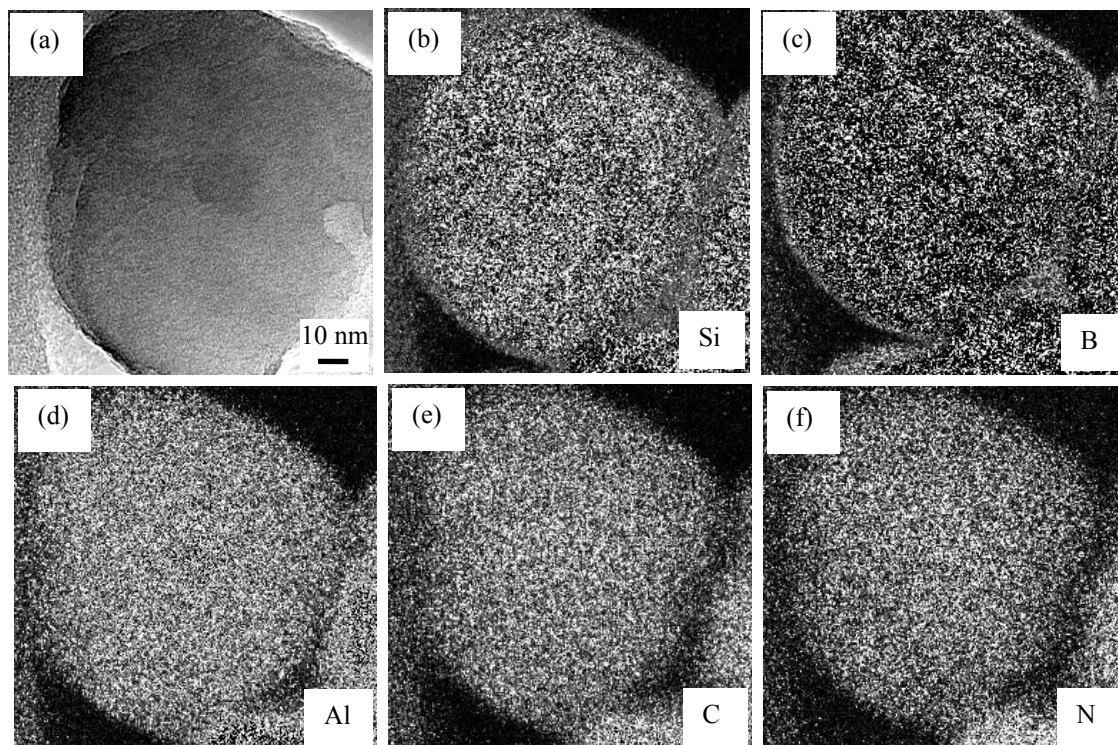


图 4 Si-B-C-N-Al 粉末的明场像及各元素的分布图

Fig. 4 (a) Bright field image of Si-B-C-N-Al powders and elemental maps of (b) silicon, (c) boron, (d) aluminum, (e) carbon and (f) nitrogen.

能量过滤 TEM 像(EFTEM)技术是在电子能量损失谱的基础上, 选择具有一定能量损失范围的电子束, 使之成像的技术。我们采用 EFTEM 研究了 Si-B-C-N-Al 粉末中的元素分布情况, 具体结果见图 4 所示。图 4(b)-(f)分别给出了 Si、B、Al、C 和 N 这五种元素的分布图, 图中亮的区域表示该元素含量多。由图可见, 各元素在整个区域内分布地比较均匀, 没有出现明显的元素偏聚现象。

为了研究粉末中各组元间的价键状态, 我们对其进行了 XPS 分析, 得到的数据拟合结果见表 1 所示。从表中可以看出, 球磨后的 Si-B-C-N-Al 粉末中含有 Si-C、B-C-N、C-C、B-N 和 Al-N 等多种化学键, 其中像 Si-C、B-C-N 和 Al-N 等是新生成的化学键, 这说明各原料在球磨过程中发生了反应。此外, 在粉末中还测出了 Al-O-N 键, 这其中的氧可能是源于作为原料的铝粉表面的氧化铝和氩气中所含的微量氧。

表 1 Si-B-C-N-Al 粉末中各元素所含价键的拟合结果

Table 1 Deconvolution results of the corresponding chemical binding state of each element in the Si-B-C-N-Al powders.

Element line	Bonding type	E_B (eV)
Si2p	Si-C	100.8 [12]
B1s	B-N	189.3 [13]
	B-C-N	192.2 [13]
C1s	C-Si	282.5 [12]
	C-C	284.6 [12]
	C-B-N	286.1 [13]
	N-Al	397.0 [14]
N1s	N-B/ N-B-C	398.9 [13]
	N-O-Al	401.6 [15]
Al2p	Al-N	73.5 [16]
	Al-O-N	75.6 [17]
O1s	O-Al	531.7 [18]

4. 结论

1. 以 c-Si、h-BN、石墨和 Al 粉末为原料, 采用机械合金化方法制备出的 Si-B-C-N-Al 粉末基本实现了非晶化, 没有发现任何纳米晶的存在。
2. 制备出的 Si-B-C-N-Al 粉末中各元素均匀分布, 没有出现明显的偏聚现象。
3. Si-B-C-N-Al 粉末中含有 Si-C、B-C-N、C-C、B-N 和 Al-N 等多种化学键。

References

- [1] Baufeld B, Gu H, Bill J, Wakai F, Aldinger F. High temperature deformation of precursor-derived amorphous Si-B-C-N ceramics. *J Eur Ceram Soc* 1999;**19**:2797–814.
- [2] Bernard S, Weinmann M, Cornu D, Miele P, Aldinger F. Preparation of high-temperature stable Si-B-C-N fibers from tailored single source polyborosilazanes. *J Eur Ceram Soc* 2005;**25**: 251–6.
- [3] Butcherit E, Nickel KG. Oxidation behaviour of precursor derived Si-(B)-C-N-ceramics. *J Mater Process Manuf Sci* 1998;**7**:15–21.
- [4] Christ M, Thurn G, Weinmann M, Bill J, Aldinger F. High-temperature mechanical properties of Si-B-C-N-precursor-derived amorphous ceramics and the applicability of deformation models developed for metallic glasses. *J Am Ceram Soc* 2000;**83**:3025–32.
- [5] Butcherit E, Nickel KG, Müller A. Precursor derived Si-B-C-N ceramics: oxidation kinetics. *J Am Ceram Soc* 2001;**84**:2184–8.

- [6] Schumacher C. Oxidationsverhalten von Bor und Kohlenstoff beinhaltenden gesinterten Siliciumcarbid-Werkstoffen bei 1500°C. PhD thesis. Universität Tübingen, 2001.
- [7] Müller A, Gerstel P, Butchereit E, Nickel KG, Aldinger F. Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance. *J Eur Ceram Soc* 2004;**24**:3409–17.
- [8] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 2001;**46**:1–184.
- [9] Zhang DL. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog Mater Sci* 2004;**49**: 537–60.
- [10] Ye D, Jia DC, Yang ZH, Sun ZL, Zhang PF. Microstructure and thermal stability of amorphous SiBCNAl powders fabricated by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2010;**506**:88–92.
- [11] Labatut Ch, Berjoan R, Armas B, Schamm S, Sevely J, Roig A et al. Studies of LPCVD Al–Fe–O deposits by XPS, EELS and Mössbauer spectroscopies. *Surf Coat Technol* 1998;**105**:31–7.
- [12] Besling WFA, Goossens A, Meester B, Schoonman J. Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films. *J Appl Phys* 1998;**83**:544–53.
- [13] Xiong YH, Xiong CS, Wei SQ, Yang HW, Mai YT, Xu W et al. Study on the bonding state for carbon–boron nitrogen with different ball milling time. *Appl Surf Sci* 2006;**253**:2515–21.
- [14] Dalmau R, Collazo R, Mita S, Sitar Z. X-Ray Photoelectron spectroscopy characterization of aluminum nitride surface oxides: Thermal and hydrothermal evolution. *J Electron Mater* 2007;**36**:414–9.
- [15] Soares GV, Bastos KP, Pezzi RP, Miotti L, Driemeier C, Baumvol IJR et al. Nitrogen bonding, stability, and transport in AlON films on Si. *Appl Phys Lett* 2004;**84**:4992–4.
- [16] [16] Malengreau F, Hautier V, Vermeersch M, Sporken R, Caudano R. Chemical interactions at the interface between aluminium nitride and iron oxide determined by XPS. *Surf Sci* 1995;**330**:75–85.
- [17] Do T, McIntyre NS, Harshman RA, Lundy ME, Splinter SJ. Application of parallel factor analysis and X-ray photoelectron spectroscopy to the initial stages in oxidation of aluminium I. The Al 2p photoelectron line. *Surf Interf Anal* 1999;**27**:618–28.
- [18] Moulder JF. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Perkin Elmer;1992.